

DEODORANT

Patent number: JP56063355
Publication date: 1981-05-29
Inventor: KAKEGAWA EIYA; ITOU YOSHIROU; KAMIMURA MASATAKA; YOKOZEKI TOKUJI; SHIMIZU KOU; SAKAGUCHI IKUZOU; HOUJIYOU NOBUMASA; SHIRAI HIROYOSHI
Applicant: NIPPON CARBIDE KOGYO KK; AASCREEN GIJUTSU KENKYUSHO KK; NITTETSU KK
Classification:
- **international:** **A61L9/01; C07D487/22; A61L9/01; C07D487/00;**
(IPC1-7): A61L9/01; C07D487/22
- **european:**
Application number: JP19790139773 19791031
Priority number(s): JP19790139773 19791031

Report a data error here

Abstract not available for JP56063355

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—63355

⑪ Int. Cl.³
A 61 L 9/01
// C 07 D 487/22

識別記号

庁内整理番号
7043—4C
6736—4C

⑬ 公開 昭和56年(1981)5月29日
発明の数 2
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 消臭剤

⑰ 特 願 昭54—139773

⑱ 出 願 昭54(1979)10月31日

⑲ 発 明 者 掛川栄弥
小諸市本町2—17

⑲ 発 明 者 伊藤吉郎
長野県小県郡丸子町大字上丸子
1373—1

⑲ 発 明 者 神村昌孝
長野県小県郡丸子町大字中丸子
994

⑲ 発 明 者 横関徳二
上田市中央西一丁目15番25号

⑲ 発 明 者 清水滉
上田市伊勢山1843

⑲ 発 明 者 坂口育三
長野県小県郡東部町瀬津東町90
7

⑲ 発 明 者 北条舒正
上田市常田3—15—32

⑲ 発 明 者 白井汪芳
長野県小県郡丸子町長瀬2496

⑲ 出 願 人 株式会社アースクリーン技術研
究所
長野県小県郡丸子町大字上丸子
1373—1

最終頁に続く

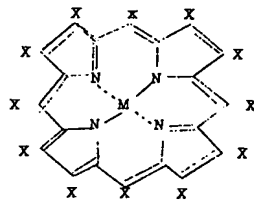
明 細 書

1. 発明の名称

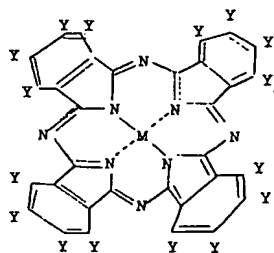
消 臭 剤

2. 特許請求の範囲

1. 下記式



[式中、Xは少くとも1ケの置換基及び未置換のHを表す]の金属ポルフィリン、又は/及び、下記式

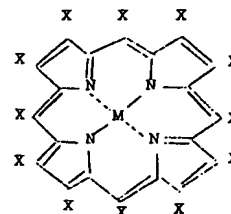


[式中、Yは少くとも1ケの置換基及び未置換のHを表す]の金属ポルフィラジン、を含有してなる消臭剤。

2. 金属ポルフィラジンが金属フタロシアニンモノ又はポリカルボン酸である特許請求範囲第1項記載の消臭剤。

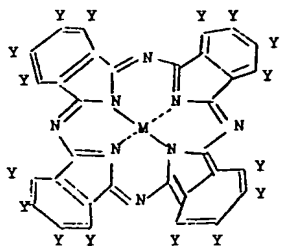
3. 金属ポルフィラジンが金属フタロシアニンモノ又はポリアミンである特許請求範囲第1項記載の消臭剤。

4. 下記式



[式中、Xは少くとも1ケの置換基及び未置換のHを表す]の金属ポルフィリン、又は/及び、

下記式



〔式中、Yは少くとも1ケの置換基及び未置換のHを表す〕の金属ポルフィラジンを、無機物質又は高分子化合物に化学結合させた高分子金属錯体を含有してなる消臭剤。

5. 金属ポルフィラジンが鉄フタロシアニンモノ又はポリカルボン酸又はそれ等の酸ハログン化合物であり、且つ高分子化合物が、ポリステレンである特許請求の範囲第4項記載の消臭剤。
6. 金属ポルフィラジンが鉄フタロシアニンモノ又はポリカルボン酸又はアルデヒドであり、且つ高分子化合物が、ポリビニルアルコール

- 3 -

カリウム、硫酸等を用いるので、取扱いに注意を要するとか薬剤による2次汚染の危険があり、さらに反応温度が高いなどの理由によつて、この処理方法は一般的用途には好ましくないものである。

本発明者らは上述諸欠点がなくかつすぐれた効果を示す消臭剤に関して研究した結果、酸化還元能を有する金属錯体の金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンがすぐれた性能を有することを見出したが、更にこれに種々の置換基を導入したり、無機物質や高分子物質に結合させたりすることによつて、特にすぐれた性能を与えることを見出した。すなわち金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンは悪臭物質を分解して無臭物にする際に、反応速度が大きくかつ分解率が高いこと、常温で反応が進行すること、水系で反応できること、空気中の酸素を有効に使用できること、サイクル反応で触媒寿命が長いことなど消臭剤としては極めて有利な性質を具備するが、更にこれに置換基を導入したり、無機物質や高分子化合物にこれを化学結合したりすることによつて、触媒効率が著しく

である特許請求の範囲第4項記載の消臭剤。

7. 金属ポルフィラジンが鉄フタロシアニンポリフェニルであり、且つ無機物質がシリカである特許請求の範囲第4項記載の消臭剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は消臭剤に関する。

近年悪臭の発生要素は年々複雑化してきたが、これに対応する技術はきわめて不十分であるため、悪臭公害は好転する気配が感じられないのが現状である。

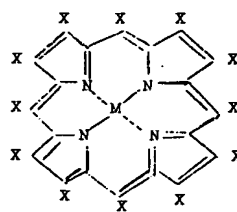
従来の悪臭に対する消臭処理方法としては、活性炭吸着法、触媒燃焼法、オゾンまたは薬剤による酸化法、中和法、バクテリア分解法、酵素法等が知られているが、いずれもそのランニングコストが高いたか、管理上困難性がある、持続性に乏しい、消臭効率が比較的低いなどの多くの欠点をもっている。

特にこれら公知の消臭処理法のうち、酸化作用のある薬剤を用いて悪臭ガスを分解する方法は最も効果的であるが、一般に薬剤として重クロム酸

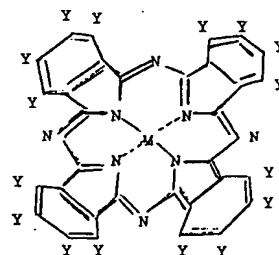
- 4 -

上昇することが見出された。

以上のように本発明における消臭剤は、金属ポルフィリンまたは金属ポルフィラジンに少くとも置換基を1ケ以上導入するか、またはこれを無機物質や高分子物質に結合したものを少くとも1種以上用いたものであるが、金属ポルフィリン及び金属ポルフィラジンの基本骨格は次のように示される。



ポルフィリン



ポルフィラジン

ここにMは酸化還元能を有する金属イオンまたは金属化合物イオンであり、X又はYは水素または置換基を示す。

本発明に用いられる金属ポルフィリンまたは金

- 5 -

- 6 -

属ポルフィラジンとして、ポルフィリン錯体、モノアザー、ジアザー、トリアザー、テトラアザーポルフィリン錯体、フタロシアン錯体などがあり、中でも製造し易さや消臭効果、経済効果等の面から特にフタロシアン錯体を用いることが望ましい。

前記基本骨格中のMで示される金属イオンとなる金属として、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、錫、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、オスミニウム、チタン、ベリリウム、モリブデン、タングステンなどがあり、金属化合物イオンとなる金属化合物としては上記金属中の多価金属の水酸化物、ハロゲン化物などがある。これらの金属または金属化合物のうち消臭効果の点から考えて好ましくは金属が用いられ、中でも特に好ましくはマンガン、コバルト、ニッケル、鉄が用いられる。

本発明に用いられる置換基として、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アゾ基、チオシアネート基、カルボキシル基、

- 7 -

タクリルアミド、ポリモノまたはジアルキルアミノアクリレートまたはメタクリレート、ポリヒドロキシアアルキルアクリレートまたはメタクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルスルホン酸またはこれの金属塩、ポリビニルエステル、ポリステレン、ポリビニルアセタール、ポリエステル、ポリアミド、アミノ樹脂、アルキッド樹脂など及びこれらの共重合物からなる合成高分子物質があり、これらはポルフィリンまたはポルフィラジンが有する置換基と反応して結合するものが選ばれるが、好ましくは、ポリステレン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリビニルアミンが、特に好ましくはポリステレン、ポリビニルアルコールが用いられる。

本発明における消臭剤の使用方法は、特に制限されるものではないが、少なくとも1ヶ以上の置換基を有するかまたはこれ等を無機物質や高分子化合物に化学結合した金属ポルフィリンまたは金属ポルフィラジンを、水か有機液体中に溶解また

カルボニルクロリド基、カルボキシルアミド基、ニトリル基、水酸基、アルコキシ基、フェノキシ基、スルホン酸基、スルホニルクロリド基、スルホンアミド基、チオール基、クロロメチル基、アルキルケイ素基、ビニル基等のほか、カルボキシル基やスルホン酸基のアルカリ塩などがあり、これらのうちの1種または2種以上が用いられるが、なかでも好ましくはカルボキシル基やスルホン酸基またはこれらのアルカリ塩類、アミノ基、ハロゲン基、水酸基などが用いられ、特に好ましくはカルボキシル基、スルホン基またはこれらのアルカリ塩類及びアミノ基が用いられ、最も好しくは、カルボキシル基又はその塩又はアミノ基が用いられる。また化学結合させる無機物質、又は高分子化合物としては、シリカゲルやガラス繊維などの無機物質、セルロース、でんぷん、ゼラチン、カゼイン、グアガムなどの天然高分子及びその誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸およびこれらの金属塩またはアルキルエステル、ポリアクリルまたはポリメ

- 8 -

は分散させて用いるか、或いは活性炭、おがくず、ゼオライトなど吸着能を有する固体に吸着させたり、軽石、発泡コンクリート、各種繊維、皮革、ゴム、プラスチック、紙、パルプ等に着層または化学結合して用いられる。

次に実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によつて何等限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機及び還流冷却器を備えた3つ口フラスコにニトロベンゼン150 mlを入れ、さらにトリメリット酸無水物100 g、尿素300 g、モリブデン酸アンモニウム10 g、塩化第二鉄無水物16.3 gを入れて攪拌し、160～170℃で還流させながら3時間加熱した。冷却後沈殿物を戸過し、メタノール、稀塩酸、水の順で洗滌して、鉄フタロシアンカルボン酸アミドを得た。次にこれを上記と同じ装置を付した3つ口フラスコに、30%苛性カリ水溶液1 lとともに入れて攪拌し、100℃で還流させながら反応して加水分解し、

冷却後塩酸を加えて酸性にして鉄フタロシアニンテトラカルボン酸を得た。これを細かく粉碎して水に分散させ、活性炭に20%吸着させたものを消臭剤供試料とした。

実施例 2

実施例1と同じ方法で、トリメリット酸無水物100gのかわりにピロメリット酸無水物114gを用い、塩化第二鉄の代りに塩化第二コバルトを用いて、コバルトフタロシアニンオクタカルボン酸を得た。この粉末20gを1%苛性ソーダ溶液800mlに溶解し、これにナトリウムペントナイト200gを加えるとゲル状物が得られ、これを消臭剤供試料とした。

実施例 3

実施例1と同じ装置を有する3つ口フラスコにベンゼン100mlを入れ、これに実施例1で得た鉄フタロシアニンテトラカルボン酸10gと塩化チオニル30ml、ビリジン0.5mlを加え、攪拌して加熱し還流状態で10時間反応させ、カルボニルクロリド基を有するフタロシアニン鉄を形成さ

せた。

ニトロベンゼン300mlにポリスチレン30gを溶解したものに、上記で得たカルボニルクロリド基を有する鉄フタロシアニン5gを入れ、攪拌して均一になるまで溶解して氷浴で10℃以下に冷却してから無水塩化アルミニウム10g加え、攪拌しながら10時間放置してゲル状の反応物を得た。次にこれを水中に投入して水蒸気蒸留でニトロベンゼンを除去し、乾燥後生成物をメタノール、稀アルカリ溶液の順で洗滌し、さらに稀塩酸で洗滌して、フタロシアニン鉄を側鎖に有するポリスチレンを得た。これを更に細かく粉碎した後ベンゼン中に入れて分散させ、これを不織布に20%吸着させたものを消臭剤供試料とした。

実施例 4

実施例3で得たカルボニルクロリド基を有するフタロシアニン鉄105gと硫酸バリウムパラジウム12g、400mlキシレンをそれぞれ攪拌機を備えたフラスコの中に入れ、水を吹き込んでローゼンムント還元を行い、アルデヒド基を有する

- 11 -

フタロシアニン鉄を得た。

ポリビニルアルコール10%水溶液1,100mlと30%硫酸1,100mlを混合して40℃に加熱し、これに上記で得たアルデヒド基を有するフタロシアニン鉄51grを入れて攪拌しながら反応させた。反応系の粘度は次第に上昇しゲル化直前となつたところで冷却し、10%アンモニア水で中和した後、メタノールを加えて沈澱させて乾燥した。

石棉100grに対して上記生成物20grを均一になるよう付着させたものを供試料とした。

実施例 5

20gのイミダゾールと30gの3-クロロプロピルトリメトキシシランとを加えた還流キシレン中に、150℃で乾燥した60~80メッシュのシリカゲル100gを入れ、3時間還流させた。次にこれを戸別して脱水ベンゼンとアセトンで洗滌してから、エチレンオキサイドで処理し、更にアセトン洗滌して150℃で乾燥し、表面に3-イミダゾリルプロピルグループの存在するシリカ

- 12 -

ゲルを得た。さらにこれを3gのベンゼン中に入れ、テトラフェニルフタロシアニン鉄を5g加えて室温で攪拌下に3時間反応させた後、傾瀉によつて媒体を除き、ベンゼンで数回洗滌してから真空中で乾燥して供試料とした。

実施例 6

実施例1と同じ容器にニトロベンゼン180gを入れ、これに3ニトロフタル酸無水物40g、尿酸96g、無水塩化第二銅8g、モリブデン酸アンモニウム3.2gを加えて加熱し、還流状態で5.5時間反応する。次にこれを冷却し水、メタノール、0.1%苛性ソーダ、0.1N塩酸で洗滌し、乾燥させてテトラニトロフタロシアニン銅の粉末を得た。この粉末20.8gを水510gに懸濁させ、塩化ナトリウム9水塩98gを加えて30℃で3時間、更に60℃で4時間攪拌すると暗紫色となり、これを戸別して残渣を乾燥させてテトラアミノフタロシアニン銅の粉末を得た。次にこの粉末20gをおがくず100grに付着させ供試料とした。

- 13 -

- 318 -

- 14 -

比較例 1

実施例 1 で用いたのと同じ活性炭そのものを消臭剤供試料とした。

比較例 2

鉄フタロシアニンの粉末を水に分散させ、これを実施例 1 と同じ活性炭に 20 号吸着させたものを消臭剤供試料とした。

〔消臭試験〕

実施例 1 ～ 6, 比較例 1 ～ 2 により調製した脱臭剤を夫々図 - 1 に示す脱臭瓶 (1) に 80 g (実施例 3 の場合は脱臭剤処理した不織布 80 g) を充填した。一方、別表の発臭物質水溶液を入れた洗気瓶 (2) を通過して来た悪臭ガスを毎分 200 ml の速度で上記脱臭瓶 (1) に導入し、導入開始より 1 hr, 5 hr, 24 hr 後の夫々につき、脱臭瓶 (1) より排出されるガスについて 10 名のモニターによる消臭状態の可否を判定した。

その結果を別表に示す。

別 表

発臭物質	脱臭剤 時間	消 臭 成 績						比較例	
		実施例 1	2	3	4	5	6	1	2
魚 腐 敗 物	1 hr	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	4	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	3	4
兎 糞 尿	1 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	4	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	4	5
2 号 アンモニア水	1 #	5	5	5	5	5	5	2	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	1	2
	24 #	2	4	2	4	2	3	1	1
0.5 号 エチルメルカプタン	1 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	4	5
0.1 号 ブチルアルデヒド	1 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	3	5

消臭成績は、以下のように表示した。

- 5 : 全く臭気なし
- 4 : 殆んど臭気なし
- 3 : 僅に臭気あり
- 2 : 臭気あり
- 1 : 強い臭気あり

4. 図面の簡単な説明

本発明に係る消臭剤の消臭試験装置を示す。1 は脱臭瓶、2 は洗気瓶、3 は消臭剤、4 は発臭物質水溶液、5 は目皿を表す。

- 15 -

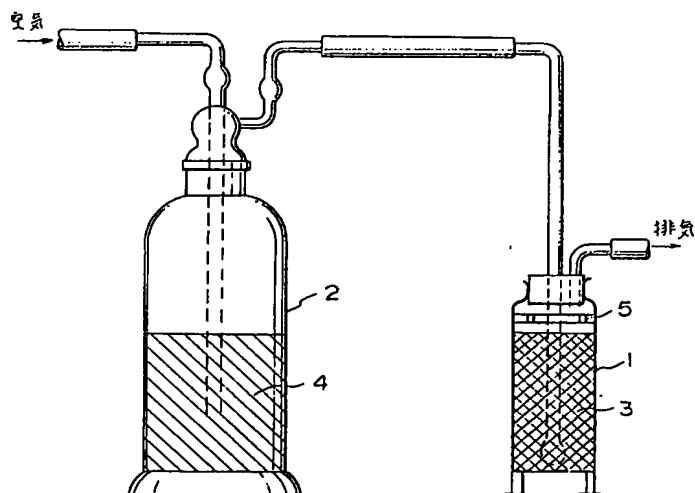
- 16 -

第 1 頁の続き

⑦出 願 人 日本カーバイド工業株式会社
東京都千代田区丸の内 3 丁目 3
番 1 号

⑧出 願 人 ニッセツ株式会社
大阪市南区順慶町 4 の 11

第 1 図



手続補正書 (方式)

明 細 書

昭和55年2月2日

特許庁長官 川 原 能 雄 殿

1 事件の表示 昭和54年特許願第139773号

2 発明の名称 消 臭 剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

名 称 日本カーバイド工業株式会社

代表者 裕 健 吉

4 補正命令の日付 昭和55年1月29日(発送日)

5 補正の対象 明 細 書

6 補正の内容

明細書の第1, 2, 3, 5, 16頁を, 黒色に鮮明に記載
した添付別紙の第1, 2, 3, 5, 16頁と挿し換える。

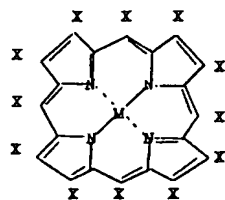


[式中, Yは少くとも1ケの置換基及び未置換の
Hを表す]の金属ポルフィラジン, を含有して
なる消臭剤。

2 金属ポルフィラジンが金属フタロシアニン
モノ又はポリカルボン酸である特許請求範囲
第1項記載の消臭剤。

3 金属ポルフィラジンが金属フタロシアニン
モノ又はポリアミンである特許請求範囲第1
項記載の消臭剤。

4 下記式



[式中, Xは少くとも1ケの置換基及び未置換の
Hを表す]の金属ポルフィリン, 又は/及び,

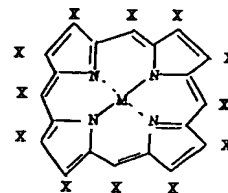
- 2 -

1. 発明の名称

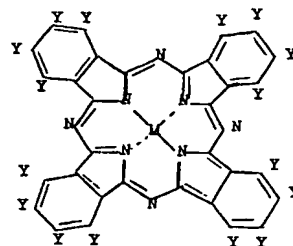
消 臭 剤

2 特許請求の範囲

1 下記式

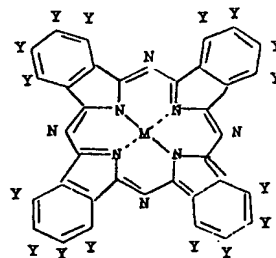


[式中, Xは少くとも1ケの置換基及び未置換
のHを表す]の金属ポルフィリン, 又は/及
び, 下記式



- 1 -

下記式



[式中, Yは少くとも1ケの置換基及び未置換の
Hを表す]の金属ポルフィラジンを, 無機物質
又は高分子化合物に化学結合させた高分子金属
錯体を含有してなる消臭剤。

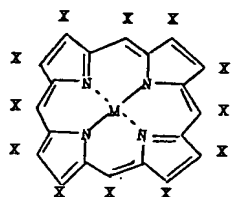
5 金属ポルフィラジンが鉄フタロシアニンモノ
ノ又はポリカルボン酸又はそれ等の酸ハロゲ
ン化合物であり, 且つ高分子化合物が, ポリス
チレンである特許請求の範囲第4項記載の消
臭剤。

6 金属ポルフィラジンが鉄フタロシアニンモノ
ノ又はポリカルボン酸又はアルデヒドであり,
且つ高分子化合物が, ポリビニルアルコール

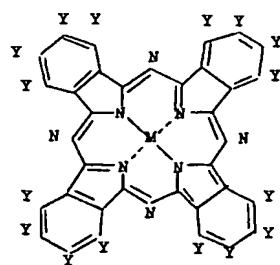
- 3 -

上昇することが見出された。

以上のように本発明における消臭剤は、金属ポルフィリンまたは金属ポルフィラジンに少くとも置換基を1ヶ以上導入するか、またはこれを無機物質や高分子物質に結合したものを少くとも1種以上用いたものであるが、金属ポルフィリン及び金属ポルフィラジンの基本骨格は次のように示される。



ポルフィリン



ポルフィラジン

ここにMは酸化還元能を有する金属イオンまたは金属化合物イオンであり、X又はYは水素または置換基を示す。

本発明に用いられる金属ポルフィリンまたは金

別 表

脱臭物質	脱臭時間	消臭成績						比較例	
		実施例 1	# 2	# 3	# 4	# 5	# 6	1	2
魚 腐 敗 物	1 hr	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	4	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	3	4
兎 糞 尿	1 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	4	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	4	5
2 % アンモニア水	1 #	5	5	5	5	5	5	2	5
	5 #	5	5	5	5	5	4	1	2
	24 #	2	4	2	4	2	3	1	1
0.5 % エチルメルカプタン	1 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	4	5
0.1 % ブチルアルデヒド	1 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	5 #	5	5	5	5	5	5	5	5
	24 #	5	5	5	5	5	5	3	5

消臭成績は、以下のように表示した。

- 5 : 全く臭気なし
- 4 : 殆んど臭気なし
- 3 : 僅に臭気あり
- 2 : 臭気あり
- 1 : 強い臭気あり

4. 図面の簡単な説明

本発明に係る消臭剤の消臭試験装置を示す。1は脱臭瓶、2は洗気瓶、3は消臭剤、4は脱臭物質水溶液、5は目皿を表す。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第139773号(特開昭56-63355号,昭和56年5月29日発行 公開特許公報 56-634号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1(2)

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
A61L 9/01		6779-4C
// C07D487/22		7169-4C

手続補正書(自発)

昭和61年 9月17日

特許庁長官 黒田 明雄 殿

1. 事件の表示

昭和54年 特許願 第139773号

2. 発明の名称 消臭剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(1) 住所 長野県上田市大字古里36番地9

名称 株式会社 アースクリーン

(2) 住所 長野県小県郡丸子町長瀬2496

氏名 白井 正芳

(3) 住所 東京都千代田区丸の内三丁目3番1号

名称 日本カーバイド工業株式会社

(4) 住所 大阪府大阪市南区南船場3丁目11番18号

名称 ニッセツ 株式会社

4. 代理人 〒160

住所 東京都新宿区歌舞伎町2丁目42番13号

アゼリアビル 電話 232-6986

氏名 (8830) 弁理士 小宮 良雄

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲、発明の詳細な説明、図面の簡単な説明の欄および図面

6. 補正の内容

(1) 明細書を別紙の通り補正する。但し発明の名称は変更なし。

(2) 図面を別紙の通り補正する。但し第1図は内容の変更なし。

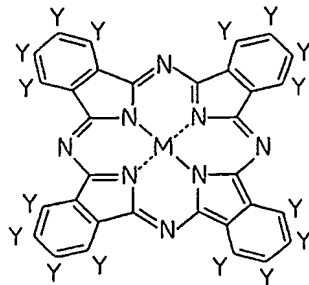
補正明細書

1. 発明の名称

消臭剤

2. 特許請求の範囲

1. 下記式



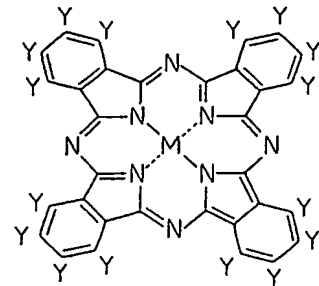
【式中、Mは金属原子、Yは、少なくとも4個がカルボキシル基で残りが水素原子を表わす】の金属フタロシアニンポリカルボン酸を含有してなる消臭剤。

2. 前記金属フタロシアニンポリカルボン酸が鉄またはコバルトフタロシアニンテトラカルボン酸である特許請求の範囲第1項記載の消臭剤。

3. 前記金属フタロシアニンポリカルボン酸が鉄

またはコバルトフタロシアニンオクタカルボン酸である特許請求の範囲第1項記載の消臭剤。

4. 下記式



【式中、Mは金属原子、Yは、少なくとも4個がカルボキシル基で残りが水素原子を表わす】の金属フタロシアニンポリカルボン酸と吸着能を有する固体とからなる消臭剤。

5. 前記金属フタロシアニンポリカルボン酸が鉄またはコバルトフタロシアニンテトラカルボン酸である特許請求の範囲第4項記載の消臭剤。

6. 前記金属フタロシアニンポリカルボン酸が鉄またはコバルトフタロシアニンオクタカルボン酸である特許請求の範囲第4項記載の消臭剤。

7. 該吸着能を有する固体が活性炭、ベントナイトまたは／およびゼオライトである特許請求の範囲第4項記載の消臭剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は悪臭を放つ物質を無臭化させる消臭剤に関するものである。

近年悪臭の発生要素は年々複雑化してきたが、これに対応する技術はきわめて不十分であるため、悪臭公害は好転する気配が感じられないのが現状である。

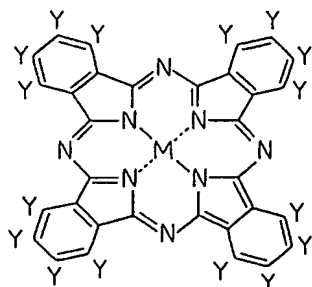
従来の悪臭に対する消臭処理方法としては、活性炭吸着法、触媒燃焼法、オゾンまたは薬剤による酸化法、中和法、バクテリア分解法、酵素法等が知られている。しかし、いずれもランニングコストが高い、管理上困難性がある、持続性に乏しい、消臭効率が比較的低いなどの多くの欠点をもっている。

上記公知の消臭処理法のうち、酸化作用のある薬剤を用いて悪臭ガスを分解する方法は最も効果的であるが、一般に薬剤として重クロム酸カリウ

タロシアニンポリカルボン酸にすると、未置換の金属フタロシアニンが不溶性であるのに対して水溶性になり、取扱いやすくなる。

このような知見の下になされた本発明の消臭剤は、金属フタロシアニンポリカルボン酸を含有している。

金属フタロシアニンポリカルボン酸は次式のよう



Mは金属原子で、例えば鉄、コバルト、銅、ニッケル、マンガン、オスミニウム、チタン、モリブデン、タングステンなどがあり、なかでも鉄、コバルトが好ましい。Yは少なくとも4個がカル

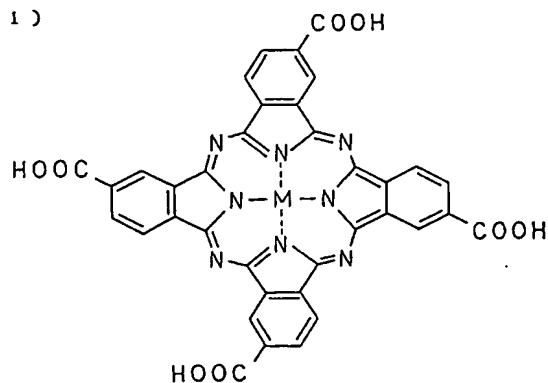
ム、硫酸等を用いるので、取扱いに注意を要するとか薬剤による2次汚染の危険があり、さらに反応温度が高いなどの理由によって、この処理方法は一般的用途には好ましくないものである。

本発明は上述した諸欠点を解消するためになされたもので、悪臭物質を短時間で分解でき、実用性の点で改良された消臭剤を提供しようとするものである。

本発明者らは、消臭剤に関して研究した結果、以下の知見を得た。酸化還元能を有する金属錯体の金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンは触媒として作用し、悪臭物質を分解して無臭物にする性質がある。金属ポルフィラジンのなかでも金属フタロシアニンは特にその性質が優れている。例えば反応速度が大きくかつ分解率が高いことや常温で反応が進行すること、水系で反応できること、空気中の酸素を有効に使用できること、サイクル反応で触媒寿命が長いことなど消臭剤としての極めて有利な性質を有する。金属フタロシアニンに置換基（カルボキシル基）を導入し、金属フ

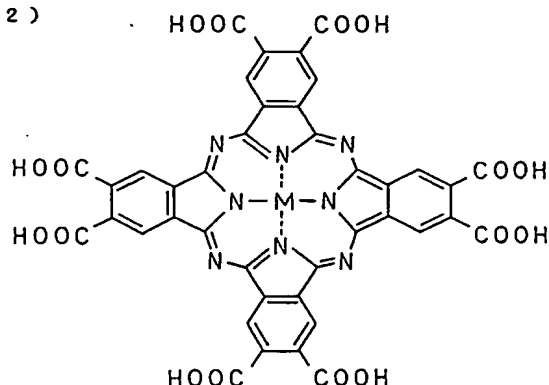
タロシアニンポリカルボン酸にすると、未置換の金属フタロシアニンが不溶性であるのに対して水溶性になり、取扱いやすくなる。

(1)



(以下余白)

(2)



上記本発明による消臭剤の使用方法は、特に制限されるものではないが、例えば金属フタロシアニンポリカルボン酸自体、またはこれをシリカゲルやガラス繊維などの無機物質に担持したものを水中または有機液体中に溶解または分散させて用いるか、或いは活性炭、おがくず、ゼオライト、ベントナイトなど吸着能を有する固体に吸着させたり、軽石、発泡コンクリート、各種繊維、皮革、ゴム、プラスチック、紙、パルプ等に付着させて用いる。

この粉末20gを1%苛性ソーダ溶液800mlに溶解した。これにゼオライト200gを加えて良く攪拌してから希塩酸で中和した後水洗し、これを消臭剤試料とした。

実施例3

実施例1と同じ方法で、トリメリット酸無水物100gのかわりにピロメリット酸無水物114gを用い、塩化第二鉄の代りに塩化第二コバルトを用いて、コバルトフタロシアニンオクタカルボン酸を得た。この粉末20gを1%苛性ソーダ溶液800mlに溶解し、これにナトリウムベントナイト200gを加えるとゲル状物が得られ、これを消臭剤供試料とした。またナトリウムベントナイトの代りにゼオライトを使用して消臭剤を得た。

比較例1

実施例1で用いたのと同じ活性炭そのものを消臭剤供試料とした。

比較例2

常法により得た鉄フタロシアニン(Yが水素原子)の粉末を水に分散させ、これを実施例1と同

実施例1

攪拌機及び還流冷却器を備えた3つ口フラスコにニトロベンゼン150mlを入れ、さらにトリメリット酸無水物100g、尿素300g、モリブデン酸アンモニウム10g、塩化第二鉄無水物16.3gを入れて攪拌し、160~170℃で還流させながら3時間加熱した。冷却後沈殿物を濾過し、メタノール、稀塩酸、水の順で洗滌して、鉄フタロシアニンテトラカルボン酸アミドを得た。次にこれを上記と同じ装置を付した3つ口フラスコに、30%苛性カリ水溶液1Lとともにに入れて攪拌し、100℃で還流させながら反応して加水分解し、冷却後塩酸を加えて酸性にして鉄フタロシアニンテトラカルボン酸を得た。これを細かく粉碎して水に分散させ、活性炭に20%吸着させたものを消臭剤供試料とした。

実施例2

実施例1と同じ方法で、トリメリット酸無水物100gのかわりにピロメリット酸無水物114gを用いて、鉄フタロシアニンオクタカルボン酸を得た。

じ活性炭に20%吸着させたものを消臭剤供試料とした。

次に、第1図に示す装置による官能試験とガス分析管による定量試験を行った。

官能試験

第1図に示す脱臭瓶1に実施例1~3、比較例1~2により調製した消臭剤3を夫々80g充填し、目皿5で抑えさらに密栓する。一方、下記の表に示す悪臭物質水溶液4を洗気瓶2に入れる。管の開口端から空気を送りこみ、悪臭物質水溶液4を通過して悪臭の付いたガスを毎分200mlの速度で脱臭瓶1に導入し、消臭剤3で脱臭する。導入開始より1hr、5hr、24hr後の夫々につき、脱臭瓶1からの排気を10名のモニタにより消臭状態の可否を判定した。その結果を下表に示す。

(以下余白)

消臭成績表

発臭物質	時間 hr	実 施 例			比 較 例	
		1	2	3	1	2
魚 腐敗物	1	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	4	5
	24	5	5	5	3	4
2 % アンモ ニア水	1	5	5	5	2	5
	5	5	5	5	1	2
	24	2	4	4	1	1

消臭成績は以下のように表示した。

- 5 : 全く臭気なし
- 4 : 殆ど臭気なし
- 3 : 僅かに臭気あり
- 2 : 臭気あり
- 1 : 強い臭気あり

定量試験

定量試験は、実施例 1 に用いた鉄フタロシアニンテトラカルボン酸、実施例 2 に用いた鉄フタロ

シアニンオクタカルボン酸および比較例 2 に用いた鉄フタロシアニン（Y が水素原子である）の各試料について、硫化水素の分解を測定する。定量容器に夫々各試料を入れ初期濃度 200PPM の硫化水素ガスで満たす。定時間毎にこのガスを僅かに取り出してガス検知管により残留硫化水素の濃度を測定する。ガス検知管は、試薬（硫酸酸性 0-トルイジン）を担体（シリカゲル）に吸着させてガラス管内に詰めたもので、硫化水素を含む気体を通すことにより変色し、その濃度が解る。測定結果のグラフを第 2 図に示す。なお試験は室温 25℃、湿度 75% で行なった。

第 2 図から明らかなように、本発明で用いる活性成分の硫化水素分解能が優れていることがわかる。

以上説明したように本発明の消臭剤は、例えば触媒作用により悪臭物質を分解するものであるから、それ自身消耗されるものではなく、寿命が長いという特長を有している。また薬剤による 2 次汚染の危険もなく扱いやすい。

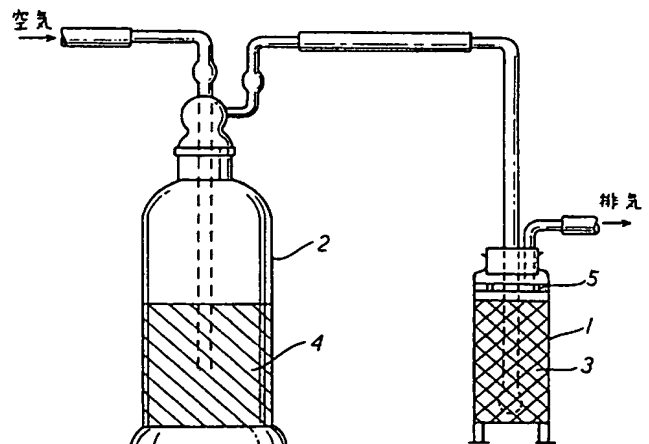
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は消臭剤の消臭性能を試験する装置を示す図、第 2 図は消臭性能を示す図である。

- 1 脱臭瓶
- 2 洗気瓶
- 3 消臭剤
- 4 悪臭物質水溶液
- 5 目皿

代 理 人 弁 理 士 小 宮 良 雄

第 1 図



第 2 図

